

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
16. Mai 2002 (16.05.2002)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
PCT WO 02/38685 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09D 5/02 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/12925

(22) Internationales Anmeldedatum: 8 November 2001 (08.11.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 100 55 464 4 9 November 2000 (09.11.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritsstr. 1, 48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WOLTERING, Joachim [DE/DE]; Althausweg 121, 48159 Münster (DE). OTT, Günther [DE/DE]; Von-Holte-Str. 10/1a, 48167 Münster (DE). RAKA, Fatmiz [DE/DE]; Frauenstr. 34, 48143 Münster (DE). FLORACK, Heike [DE/DE]; Von-Schonebeck-Ring 71, 48161 Münster (DE)

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).

→ kein Polyurethanpolyol

(54) Titel: STRUCTURALLY VISCOUS POWDER CLEARCOAT SLURRY FREE FROM ORGANIC SOLVENTS AND EXTERNAL EMULSIFIERS, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: STRUKTURVISKOSE, VON ORGANISCHEN LÖSEMitteln UND EXTERNEN EMULGATOREN FREIE PULVERKLARLACK-SLURRY, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a structurally viscous powder clearcoat slurry that is free from organic solvents and external emulsifiers and that comprises solid and/or highly viscous particles that are dimensionally stable under the conditions of storage and use. The slurry is characterized in that 1) the particles (1.1) have an average particle size of 1.0 to 20  $\mu$ m, with 99 % of the particles having a particle size of  $\leq$  30  $\mu$ m, and 1.2) contain, as the binder, at least one polyol with an OH number >110 mg KOH/g, containing potentially ionic groups. Furthermore, 2) the powder clearcoat slurry has 2.1) a content of potentially ionic groups of 0.05 to 1 meq/g of the solid body, 2.2) at a neutralization degree of not more than 50 % a content in ionic groups produced by neutralization of the potentially ionic groups of 0.005 to 0.1 meq/g of the solid body, and 2.3) a viscosity of (i) 50 to 1000 mPas at a shearing rate of 1000  $s^{-1}$ , (ii) 150 to 8000 mPas at a shearing rate of 10  $s^{-1}$  and (iii) 180 to 12000 mPas at a shearing rate of 1  $s^{-1}$ . The invention further relates to the use of the corresponding slurries.

A1

WO 02/38685

(57) Zusammenfassung: Strukturviskose, von organischen Lösemitteln und externen Emulgatoren freie Pulverklarlack-Slurry, enthaltend feste und/oder hochviskose, unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabile Partikel, wobei 1) die Partikel 1.1) eine mittleren Teilchengröße von 1,0 bis 20  $\mu$ m aufweisen, wobei mindestens 99 % der Partikel eine Teilchengröße  $\leq$  30  $\mu$ m haben, und 1.2) mindestens ein Polyol einer OH-Zahl >110 mg KOH/g, enthaltend potentiell ionische Gruppen, als Bindemittel enthalten, und wobei 2) die Pulverklarlack-Slurry 2.1) einen Gehalt an potentiell ionischen Gruppen von 0,05 bis 1 meq/g Festkörper, 2.2) bei einem Neutralisationsgrad von höchstens 50 % einen Gehalt an durch Neutralisation der potentiell ionischen Gruppen erzeugten ionischen Gruppen von 0,005 bis 0,1 meq/g Festkörper und 2.3) eine Viskosität von (i) 50 bis 1000 mPas bei einer Scherrate von 1000  $s^{-1}$ , (ii) 150 bis 8000 mPas bei einer Scherrate von 10  $s^{-1}$  und (iii) 180 bis 12000 mPas bei einer Scherrate von 1  $s^{-1}$  aufweist; sowie ihre Verwendung.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist, Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen

**Strukturviskose, von organischen Lösemitteln und externen Emulgatoren freie Pulverklarlack-Slurry, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue von organischen Lösemitteln und externen Emulgatoren freie Pulverklarlack-Slurry, welche eine Strukturviskosität aufweist. Nicht zuletzt betrifft die Erfindung die Verwendung der neuen Pulverklarlack-Slurry für die Automobilherstlackierung, die Automobilreparaturlackierung, die Lackierung von Bauwerken im Innen- und Außenbereich, die Lackierung von  
10 Türen, Fenstern und Möbeln sowie die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating und die Imprägnierung und/oder Beschichtung elektrotechnischer Bauteile.

Aus dem deutschen Patent DE 198 41 842 C 2 ist eine Pulverklarlack-Slurry  
15 bekannt, die von organischen Lösemitteln und externen Emulgatoren frei ist und feste sphärische Partikel einer mittleren Teilchengröße von 0,8 bis 20  $\mu\text{m}$  und einer maximalen Teilchengröße von 30  $\mu\text{m}$  enthält, wobei die Pulverklarlack-Slurry einen Gehalt an Ionen bildenden Gruppen von 0,05 bis 1 meq/g, einen Gehalt an Neutralisationsmitteln von 0,05 bis 1 meq/g und eine Viskosität von  
20

- (i) 50 bis 1000 mPas bei einer Scherrate von  $1\ 000\ \text{s}^{-1}$ ,
- (ii) 150 bis 8 000 mPas bei einer Scherrate von  $10\ \text{s}^{-1}$  und
- (iii) 180 bis 12 000 mPas bei einer Scherrate von  $1\ \text{s}^{-1}$

25 aufweist. Als Bindemittel wird ein Methacrylatcopolymersat verwendet, das eine OH-Zahl von 110 mg KOH/g hat (vgl. das Herstellbeispiel 1 auf Seite 6, Zeilen 30 bis 47, des Patents). Die mit Hilfe dieses Bindemittels hergestellte Pulverklarlack-Slurry des Beispiels 1 des Patents (vgl. Seite 7, Zeilen 31 bis 54, des Patents) weist einen Gehalt an Carboxylgruppen von 0,52 meq/g Festkörper und einen Gehalt an  
30 Carboxylatgruppen von 0,22 meq/g Festkörper auf, woraus sich ein

Neutralisationsgrad von 42% errechnet. Die Partikelgröße liegt bei 6 µm. Die mit Hilfe des Bindemittels hergestellte Pulverklarlack-Slurry des Beispiels 2 des Patents (vgl. Seite 7, Zeile 56, bis Seite 8, Zeile 22, des Patents) weist einen Gehalt von Carboxylgruppen von 0,19 meq/g Festkörper und einen Gehalt an 5 Carboxylatgruppen von 0,10 meq/g Festkörper auf, woraus sich ein Neutralisationsgrad von 52% ergibt

Die bekannte Pulverklarlack-Slurry wird durch

- 10 1) Emulgieren einer organischen Lösung, enthaltend Bindemittel und Vernetzer, wodurch eine Emulsion vom Typ Öl-in-Wasser resultiert,
- 2) Entfernen des organischen Lösemittels oder der organischen Lösemittel und
- 15 3) teilweisen oder völligen Ersatz des entfernten Lösemittelvolumens durch Wasser, wodurch eine Pulverklarlack-Slurry mit festen sphärischen Partikeln resultiert,

hergestellt, wobei der Pulverklarlack-Slurry

- 20 4) noch mindestens ein ionischer, insbesondere anionischer, Verdicker und mindestens ein nicht ionischer Assoziativ-Verdicker zugesetzt wird

Diese Pulverklarlack-Slurry ist mit einer geringen Anzahl an Verarbeitungsschritten herstellbar; dabei weist sie aufgrund ihrer typischen Pulverslurreyigenschaften mit Restlösemittelgehalten von < 1% und ihren Partikelgrößen ein vorteilhaftes Applikationsverhalten auf. Bei den geforderten Filmschichtdicken von ca. 40 - 50 µm treten im allgemeinen auch ohne Zuhilfenahme von organischen Lösemitteln keine Kopher auf. Außerdem sind ihre Partikel wegen Vermischung ihrer Bestandteile in 30 Lösung sehr homogen.

Die hieraus hergestellten Klarlackierungen zeigen jedoch ein Weißanlaufen, wenn sie mit Feuchtigkeit belastet werden. Außerdem erreichen sie nicht die geforderte Chemikalienbeständigkeit von aus üblichen und bekannten, marktgängigen

5 Zweikomponentenklarlacken hergestellten Klarlackierungen

Bei dem Versuch, diese Nachteile durch die Erhöhung der Vernetzungsdichte der Klarlackierungen zu beheben, treten jedoch neue Probleme auf. So trocknen die entsprechenden Pulverklarlack-Slurries nicht mehr pulverförmig auf und weisen 10 nach der Härtung bei höheren Schichtdicken Lackstörungen in der Form von Kochern und SpannungsrisSEN auf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine neue Pulverklarlack-Slurry zur Verfügung zu stellen, welche die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr 15 länger aufweist, sondern die unter Wahrung aller Vorteile der bekannten Pulverklarlack-Slurry nach der Applikation auch in hohen Schichtdicken pulverförmig auftrocknet und Klarlackierungen liefert, die bei Belastung mit Feuchtigkeit nicht weiß anlaufen, auch oberhalb einer Trockenschichtdicke von 50 µm auch ohne Zuhilfenahme von organischen Lösemitteln keine Lackstörungen 20 wie Kocher und Spannungsrisse („mudcracking“) zeigen und eine Chemikalienstabilität wie die aus den marktgängigen Zweikomponentenklarlacken hergestellten Klarlackierungen aufweisen.

Demgemäß wurde die neue strukturviskose, von organischen Lösemitteln und 25 externen Emulgatoren freie Pulverklarlack-Slurry gefunden, enthaltend feste und/oder hochviskose, unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabile Partikel, wobei

1. die Partikel

1.1 eine mittleren Teilchengröße von 1,0 bis 20  $\mu\text{m}$  aufweisen, wobei mindestens 99% der Partikel eine Teilchengröße  $\leq 30 \mu\text{m}$  haben, und  
1.2 mindestens ein Polyol einer OH-Zahl  $> 110 \text{ mg KOH/g}$ , enthaltend potentiell ionische Gruppen, als Bindemittel enthalten,

5

und wobei

2. die Pulverklarlack-Slurry

10 2.1 einen Gehalt an potentiell ionischen Gruppen von 0,01 bis 1 meq/g Festkörper,  
2.2 bei einem Neutralisationsgrad von höchstens 50% einen Gehalt an durch Neutralisation der potentiell ionischen Gruppen erzeugten ionischen Gruppen von 0,005 bis 0,1 meq/g Festkörper und  
15 2.3 eine Viskosität von (i) 50 bis 1000 mPas bei einer Scherrate von  $1000 \text{ s}^{-1}$ , (ii) 150 bis 8000 mPas bei einer Scherrate von  $10 \text{ s}^{-1}$  und (iii) 180 bis 12000 mPas bei einer Scherrate von  $1 \text{ s}^{-1}$

aufweist

20

Im folgenden wird die neue, strukturviskose, von organischen Lösemitteln und externen Emulgatoren freie Pulverklarlack-Slurry der Kürze halber als „erfindungsgemäße Slurry“ bezeichnet.

25 Im Hinblick auf den Stand der Technik war es für den Fachmann überraschend und nicht vorhersehbar, daß die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe dadurch gelöst werden konnte, daß zum einen das Bindemittel der bekannten Pulverklarlack-Slurry durch ein Bindemittel ersetzt wurde, das eine höhere OH-Zahl aufwies, und daß zum anderen die hieraus resultierenden Nachteile durch eine  
30 Verringerung der ionischen Gruppen in den Bindemitteln überkompensiert werden

konnten, sodaß insgesamt ein Eigenschaftsprofil resultierte, daß das der bekannten Pulverklarlack-Slurry übertraf.

Für die erfindungsgemäße Slurry ist es wesentlich, daß die mittlere Teilchengröße der festen Partikel bei 1 bis 20  $\mu\text{m}$  und besonders bevorzugt bei 3 bis 15  $\mu\text{m}$  liegt. Unter mittlerer Teilchengröße wird der nach der Laserbeugungsmethode ermittelte 50%-Medianwert verstanden, d.h., 50% der Partikel haben einen Teilchendurchmesser  $\leq$  dem Medianwert und 50% der Partikel einen Teilchendurchmesser  $\geq$  dem Medianwert. Dabei haben mindestens 99% der Partikel eine Teilchengröße  $< 30 \mu\text{m}$ .

Slurries mit derartigen mittleren Teilchengrößen und einem Lösemittelgehalt von < 1% weisen ein besseres Applikationsverhalten auf und zeigen bei den applizierten Schichtdicken von > 30  $\mu\text{m}$ , wie sie derzeitig in der Automobilindustrie bei der Endlackierung von Automobilen praktiziert werden, eine deutlich geringere Neigung zu Kochern und zum „mudcracking“ als herkömmliche Pulverklarlack-Slurries.

Die Teilchengröße findet ihre obere Begrenzung dann, wenn die Partikel aufgrund ihrer Größe beim Einbrennen nicht mehr vollständig verlaufen können, und damit der Filmverlauf negativ beeinflußt wird. In Fällen geringerer Ansprüche an das Aussehen kann sie jedoch auch höher liegen. Als Obergrenze werden 30  $\mu\text{m}$  für sinnvoll erachtet, da ab dieser Teilchengröße mit einer Verstopfung der Sprühdüsen der hochempfindlichen Applikationsapparaturen zu rechnen ist.

Die erfindungsgemäße Slurry ist frei von organischen Lösemitteln. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet dies, daß sie einen Restgehalt an flüchtigen Lösemitteln von < 1 Gew.-%, bevorzugt < 0,5 Gew.-% und besonders bevorzugt < 0,2 Gew.-% hat. Erfindungsgemäß ist es von ganz besonderem Vorteil, wenn der Restgehalt unterhalb der gaschromatographischen Nachweigrenze liegt.

In gleicher Weise ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Angabe „frei von externen Emulgatoren“ zu verstehen

5 Die vorstehend beschriebenen erfindungsgemäß zu verwendenden Teilchengrößen werden somit auch ohne Zuhilfenahme von zusätzlichen externen Emulgatoren erhalten, wenn die erfindungsgemäße Slurry einen Gehalt an potentiell ionischen Gruppen von 0,05 bis 1, vorzugsweise 0,05 bis 0,9 bevorzugt 0,05 bis 0,8, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,7 und insbesondere 0,05 bis 0,6 meq/g Festkörper  
10 hat.

Bei einem Neutralisationsgrad von höchstens 50%, vorzugsweise höchstens 48%, hat die erfindungsgemäße Slurry einen Gehalt an durch Neutralisation der potentiell ionischen Gruppen erzeugten ionischen Gruppen von 0,005 bis 0,1, 15 vorzugsweise 0,005 bis 0,099, bevorzugt 0,005 bis 0,098 und insbesondere 0,005 bis 0,097 meq/g.

Die chemische Natur des Bindemittels ist daher in der Regel nicht beschränkend, solange hierin Ionen bildende Gruppen enthalten sind, die über eine Neutralisation 20 in Salzgruppen überführbar sind und dadurch eine ionische Stabilisierung der Partikel in Wasser übernehmen können.

Als Anionen bildende Gruppen kommen Säuregruppen wie Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen in Betracht. Demgemäß werden als 25 Neutralisationsmittel Basen, wie Alkalimetallhydroxide, Ammoniak oder Amine verwendet. Alkalimetallhydroxide sind nur inbeschränktem Maße einsetzbar, da die Alkalimetallionen beim Einbrennen nicht flüchtig sind und durch ihre Unverträglichkeit mit organischen Stoffen den Film trüben und zu Glanzverlusten führen können. Daher sind Ammoniak oder Amine bevorzugt. Im Falle von

Aminen werden tertiäre Amine bevorzugt. Beispielhaft seien N,N-Dimethylaminolamin oder Aminomethylpropanolamin (AMP) genannt.

Als Kationen bildende Gruppen kommen primäre, sekundäre oder tertiäre Amine in Betracht. Demgemäß werden als Neutralisationsmittel insbesondere niedermolekulare organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Dimethylolpropionsäure oder Milchsäure verwendet.

Bindemittel, welche Kationen bildende Gruppen enthalten, sind von dem Gebiet der Elektrotauchlacke bekannt. Beispielhaft sei auf die Patentschriften EP 0 012 463 A 1, EP 0 612 818 A 1 oder US 4,071,428 A verwiesen.

Für den bevorzugten Einsatz der erfindungsgemäß Slurry in der Automobildecklackierung als unpigmentierte Klarlacke werden Polymere oder Oligomere mit Säuregruppen als Ionen bildende Gruppen bevorzugt, da diese sogenannten anionischen Bindemittel in der Regel eine bessere Resistenz gegen Vergilbung als die Klasse der kationischen Bindemittel aufweisen.

Doch kationische Bindemittel mit in Kationen überführbaren Gruppen wie Aminogruppen sind prinzipiell ebenfalls verwendbar, sofern das Einsatzgebiet deren typische Nebeneigenschaften wie ihre Neigung zur Vergilbung verkraftet.

Als Bindemittel, welche Anionen bildende Gruppen enthalten, können beliebige Harze mit den vorstehend genannten Säuregruppen verwendet werden. Es ist jedoch wesentlich, daß sie daneben noch Hydroxylgruppen tragen, d. h., daß sie Polyole sind.

Erfindungsgemäß weisen die Polyole eine OH-Zahl > 110, vorzugsweise 120 bis 180 und insbesondere 130 bis 160 mg KOH/g auf.

Beispiele für geeignete Bindemittel sind hydroxylgruppenhaltige, statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebaute lineare und/oder verzweigte und/oder kammartig aufgebaute (Co)Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren, oder Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze. Zu diesen Begriffen wird ergänzend auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457, »Polyaddition« und »Polyadditionsharze (Polyaddukte)«, sowie Seiten 463 und 464, »Polykondensate«, »Polykondensation« und »Polykondensationsharze«, sowie Seiten 73 und 74, „Bindemittel“, verwiesen

Beispiele geeigneter (Co)Polymerisate sind (Meth)Acrylat(co)polymerisate oder partiell verseifte Polyvinylester, insbesondere (Meth)Acrylatcopolymere

Beispiele geeigneter Polyadditionsarze und/oder Polykondensationsarze sind Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharze, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyharnstoffe, Polyamide, Polyimide, Polyester-Polyurethane, Polyether-Polyurethane oder Polyester-Polyether-Polyurethane.

Neben dem Hydroxylgruppen können die Oligomere und Polymere noch andere funktionelle Gruppen wie Acryloyl-, Ether-, Amid-, Imid-, Thio-, Carbonat- oder Epoxidgruppen enthalten, sofern diese nicht die Vernetzungsreaktionen stören.

Diese Oligomere und Polymere sind dem Fachmann bekannt, und zahlreiche geeignete Verbindungen sind am Markt erhältlich

Erfundungsgemäß sind die (Meth)Acrylatcopolymere, die Polyester, die Alkydharze, die Polyurethane und/oder die acrylierten Polyurethane von Vorteil und werden deshalb bevorzugt verwendet.

Gut geeignete (Meth)Acrylatcopolymere und Verfahren zu ihrer Herstellung werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 767 185 A 1, den deutschen Patenten DE 22 14 650 B 1 oder DE 27 49 576 B 1 und den amerikanischen Patenten US 4,091,048 A, US 3,781,379 A, US 5,480,493 A, US 5,475,073 A oder US 5,534,598 A oder in dem Standardwerk Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/1, Seiten 24 bis 255, 1961, beschrieben. Als Reaktoren für die Copolymerisation kommen die üblichen und bekannten Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Rohrreaktoren, Schlaufenreaktoren oder Taylorreaktoren, wie sie beispielsweise in den Patentanmeldungen DE 1 071 241 B 1, EP 0 498 583 A 1 oder DE 198 28 742 A 1 oder in dem Artikel von K. Kataoka in Chemical Engineering Science, Band 50, Heft 9, 1995, Seiten 1409 bis 1416, beschrieben werden, in Betracht.

Gut geeignete Polyester und Alkydharze sowie ihre Herstellung werden beispielsweise in dem Standardwerk Ullmanns Encyklopädie der technische Chemie, 3. Auflage, Band 14, Urban & Schwarzenberg, München, Berlin, 1963, Seiten 80 bis 89 und Seiten 99 bis 105, sowie in den Büchern: „Résines Alkydés-Polyesters“ von J. Bourry, Paris, Verlag Dunod, 1952, „Alkyd Resins“ von C. R. Martens, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1961, sowie „Alkyd Resin Technology“ von T. C. Patton, Interscience Publishers, 1962, beschrieben.

Gut geeignete Polyurethane und/oder acrylierte Polyurethane sowie ihre Herstellung werden beispielsweise in den Patentschriften EP 0 708 788 A 1, DE 44 01 544 A 1 oder DE-A-195 34 361 A 1 beschrieben

25

Die vorstehend beschriebenen Bindemittel können einzelne oder als Gemisch aus mindestens zwei unterschiedlichen Bindemitteln eingesetzt werden. Erfindungsgemäß bieten die (Meth)Acrylatcopolymere besondere Vorteile und werden deshalb besonders bevorzugt angewandt.

30

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Slurry an den vorstehend beschriebenen Bindemitteln kann breit variieren. Vorzugsweise liegt er bei 5 bis 80, bevorzugt 6 bis 75, besonders bevorzugt 7 bis 70, ganz besonders bevorzugt 8 bis 65 und insbesondere 9 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper der erfindungsgemäßen Pulverslurry.

Als Vernetzungsmittel sind alle auf dem Gebiet der lichtstabilen Klarlackierungen gebräuchlichen Vernetzungsmittel geeignet. Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel sind

10

- Aminoplastharze, wie sie beispielsweise in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 29, »Aminoharze«, dem Lehrbuch „Lackadditive“ von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 242 ff., dem Buch „Paints, Coatings and Solvents“, second completely revised edition, Edit D Stoye und W Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 80 ff., den Patentschriften US 4 710 542 A 1 oder EP 0 245 700 A 1 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry", in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben werden,
- Carboxylgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, wie sie beispielsweise in der Patentschrift DE 196 52 813 A 1 oder 198 41 408 A 1 beschrieben werden, insbesondere 1,12-Dodecandicarbonsäure,
- Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, wie sie beispielsweise in den Patentschriften EP 0 299 420 A 1, DE 22 14 650 B 1, DE 27 49 576 B 1, US 4,091,048 A oder US 3,781,379 A beschrieben werden,

- Tris(alkoxycarbonylamino)triazine, wie sie in den Patentschriften US 4 939 213 A, US 5 084 541 A, US 5 288 865 A oder der Patentanmeldung EP 0 604 922 A beschrieben werden,

5

- blockierte Polyisocyanate, wie sie beispielsweise in den Patentschriften US 4,444,954 A 1, DE 196 17 086 A 1, DE 196 31 269 A 1, EP 0 004 571 A 1 oder EP 0 582 051 A 1 beschrieben werden, oder

10 - beta-Hydroxyalkylamide wie N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)adipamid oder N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)adipamid.

Die vorstehend beschriebenen Vernetzungsmittel können einzeln oder als Gemisch aus mindestens zwei Vernetzungsmitteln eingesetzt werden. Erfindungsgemäß bilden die blockierten Polyisocyanate und/oder Tris(alkoxycarbonylamino)triazine besondere Vorteile und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Slurry an den Vernetzungsmitteln kann ebenfalls breit variieren und richtet sich in erster Linie nach der Funktionalität und 20 Menge der Bindemittel einerseits und der Funktionalität der Vernetzungsmittel andererseits. Vorzugsweise liegt er bei 20 bis 95, bevorzugt 25 bis 94, besonders bevorzugt 30 bis 93, ganz besonders bevorzugt 35 bis 92 und insbesondere 40 bis einen 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper der erfindungsgemäßen Slurry

25 Die erfindungsgemäße Slurry enthält nichtionische und ionische Verdicker. Hierdurch wird der Neigung der vergleichsweise großen festen Partikel zur Sedimentation wirksam begegnet.

Beispiele nichtionischer Verdicker sind Hydroxyethylcellulose und Polyvinylalkohole. Sogenannte nichtionische Assoziativ-Verdicker sind in vielfältiger Auswahl ebenfalls am Markt verfügbar. Sie bestehen in der Regel aus wasserverdünnbaren Polyurethanen, die Reaktionsprodukte von wasserlöslichen 5 Polyetherdiolen, aliphatischen Diisocyanaten und monofunktionellen hydroxyliischen Verbindungen mit organophilem Rest sind.

Ebenfalls kommerziell erhältlich sind ionische Verdicker. Diese enthalten üblicherweise anionische Gruppen und basieren insbesondere auf speziellen 10 Polyacrylatharzen mit Säuregruppen, die teilweise oder vollständig neutralisiert sein können.

Beispiele geeigneter, erfindungsgemäß zu verwendender Verdicker sind aus dem Lehrbuch „Lackadditive“ von Johan Bielemann, Wiley-VCH, Weinheim, New 15 York, 1998, Seiten 31 bis 65, bekannt.

Für die erfindungsgemäße Slurry ist es vorteilhaft, wenn beide der vorstehend beschriebenen Verdicker-Typen hierin enthalten sind. Die Menge der zuzusetzenden Verdicker und das Verhältnis von ionischem zu nichtionischem 20 Verdicker richtet sich nach der gewünschten Viskosität der erfindungsgemäß Slurry, die wiederum von der benötigten Absetzstabilität und den speziellen Bedürfnissen der Spritzapplikation vorgegeben werden. Der Fachmann kann daher die Menge der Verdicker und das Verhältnis der Verdicker-Typen zueinander anhand einfacher Überlegungen gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von 25 Vorversuchen ermitteln.

Erfindungsgemäß wird ein Viskositätsbereich von 50 bis 1500 mPas bei einer Scherrate von  $1000 \text{ s}^{-1}$  und von 150 bis 8000 mPas bei einer Scherrate von  $10 \text{ s}^{-1}$  sowie von 180 bis 12000 mPas bei einer Scherrate von  $1 \text{ s}^{-1}$  eingestellt.

Dieses als „strukturviskos“ bekannte Viskositätsverhalten beschreibt einen Zustand, der einerseits den Bedürfnissen der Spritzapplikation und andererseits auch den Erfordernissen hinsichtlich Lager- und Absetzstabilität Rechnung trägt:

5 Im bewegten Zustand, wie beispielsweise beim Umpumpen der erfindungsgemäßen Slurry in der Ringleitung der Lackieranlage und beim Versprühen, nimmt die erfindungsgemäße Slurry einen niederviskosen Zustand ein, der eine gute Verarbeitbarkeit gewährleistet. Ohne Scherbeanspruchung hingegen steigt die Viskosität an und gewährleistet auf diese Weise, daß der bereits auf dem zu lackierenden Substrat befindliche Lack eine verringerte Neigung zum Ablaufen an

10 senkrechten Flächen zeigt („Läuferbildung“). In gleicher Weise führt die höhere Viskosität im unbewegten Zustand, wie etwa bei der Lagerung, dazu, daß ein Absetzen der festen Partikel größtenteils verhindert wird oder ein Wiederaufrühen der während der Lagerzeit nur schwach abgesetzten erfindungsgemäßen Slurry gewährleistet ist.

15 Die festen Partikeln der erfindungsgemäßen Slurry können neben den vorstehend beschriebenen wesentlichen Bestandteilen Additive enthalten, wie sie in Klarlacken üblicherweise verwendet werden. Hierbei ist es wesentlich, daß diese Additive die Glasübergangstemperatur  $T_g$  der Bindemittel nicht wesentlich absenken.

20 Beispiele geeigneter Additive sind Polymere, Katalysatoren für die Vernetzung, Entschäumer, Haftvermittler, Additive zur Verbesserung der Untergrundbenetzung, Additive zur Verbesserung der Oberflächenglätte, Mattierungsmittel, Lichtschutzmittel, Korrosionsinhibitoren, Biozide,

25 Flammenschutzmittel oder Polymerisationsinhibitoren, insbesondere Photoinhibitoren, wie sie in dem Buch „Lackadditive“ von Johan Bielemann, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben werden.

Der erfindungsgemäßen Slurry können im Film einvernetzbare Verlaufshilfsmittel,

30 Reaktivverdünner oder vernetzende polyolische Komponenten zugesetzt werden.

Wichtig ist jedoch, daß diese Bestandteile sich bevorzugt in der äußeren, wässrigen Phase der erfindungsgemäßen Slurry befinden und nicht in der dispersen organischen Phase, wo sie eine Absenkung der Glasübergangstemperatur Tg und damit eine Koaleszenz oder Koagulation von gegebenenfalls abgesetzten Partikeln 5 bewirken würden. Beispiele geeigneter Bestandteile dieser Art sind thermisch härtbare Reaktivverdünner wie stellungsisomere Diethyloctandiole oder Hydroxylgruppen enthaltende hyperverzweigte Verbindungen oder Dendrimere wie sie in den deutschen Patentanmeldungen DE 198 05 421 A 1, DE 198 09 643 A 1 oder DE 198 40 405 A 1 beschrieben werden.

10

Darüber hinaus kann die erfindungsgemäße Slurry noch mit aktinischer Strahlung härtbare Bestandteile enthalten, wenn sie sowohl thermisch als auch mit aktinischer Strahlung härtbar sein soll. Unter aktinischer Strahlung wird elektromagnetische Strahlung wie nahe Infrarot, sichtbares Licht, UV-Strahlung oder 15 Röntgenstrahlung, insbesondere UV-Strahlung, oder Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlen verstanden. Die gemeinsame Anwendung von Hitze und aktinischer Strahlung wird auch als Dual-Cure bezeichnet

Um eine erfindungsgemäße Dual-Cure-Slurry zu erhalten, können in die 20 vorstehend beschriebenen Bindemitteln beispielsweise über polymeranaloge Reaktionen (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, 25 Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen, insbesondere aber Acrylatgruppen, eingebaut werden.

Oder es können Bestandteile zugesetzt werden, wie sie üblicherweise in mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffen angewandt werden.

30

Hierbei handelt es sich beispielsweise um

- die in den den europäischen Patentanmeldungen EP 0 928 800 A 1, EP 0 636 669 A 1, EP 0 410 242 A 1, EP 0 783 534 A 1, EP 0 650 978 A 1, EP 5 0 650 979 A 1, EP 0 650 985 A 1, EP 0 540 884 A 1, EP 0 568 967 A 1, EP 0 054 505 A 1 oder EP 0 002 866 A 1, den deutschen Patentanmeldungen DE 197 09 467 A 1, DE 42 03 278 A 1, DE 33 16 593 A 1, DE 38 36 370 A 1, DE 24 36 186 A 1 oder DE 20 03 579 B 1, den internationalen Patentanmeldungen WO 97/46549 oder WO 99/14254 oder den amerikanischen Patentschriften US 5,824,373 A, US 4,675,234 A, US 4,634,602 A, US 4,424,252 A, US 4,208,313 A, US 4,163,810 A, US 4,129,488 A, US 4,064,161 A oder US 3,974,303 A beschriebenen, zur Verwendung in UV-härtbaren Klarlacken und Pulverklarlacken vorgesehenen Bindemittel;
- 15 - mit aktinischer Strahlung härtbare Reaktivverdünner, wie die in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, auf Seite 491 unter dem Stichwort »Reaktivverdünner« beschriebenen; oder um
- 20 - Photoinitiatoren, wie sie in Römpf Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 4, 1991, oder in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446, beschrieben werden.
- 25 Die erfindungsgemäße Slurry kann nach den Verfahren hergestellten werden, wie sie in den Patentanmeldungen DE 195 40 977 A 1, DE 195 18 392 A 1, DE 196 17 086 A 1, DE-A-196 13 547, DE 196 18 657 A 1, DE 196 52 813 A 1, DE 196 17 086 A 1, DE-A-198 14 471 A 1, DE 198 41 408 A 1 oder DE 198 41 842 A 1 30 oder C 2 beschrieben werden. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, die

erfindungsgemäße Slurry mit Hilfe des in der DE 198 41 842 A 1 oder C 2 beschriebenen Verfahrens herzustellen.

Bei diesem Verfahren werden die ionisch stabilisierbaren Bindemittel und die 5 Vernetzungsmittel sowie gegebenenfalls die Additive in organischer Lösung gemischt und zusammen mit Hilfe von Neutralisationsmitteln in Wasser nach dem Sekundärdispersionsverfahren dispergiert. Sodann wird mit Wasser unter Röhren verdünnt. Es bildet sich zunächst eine Wasser-in-Öl-Emulsion aus, die bei weiterer Verdünnung in eine Öl-in-Wasser-Emulsion umschlägt. Dieser Punkt wird im 10 allgemeinen bei Festkörpergehalten von < 50 Gew.-%, bezogen auf die Emulsion, erreicht und ist äußerlich an einem stärkeren Abfall der Viskosität während der Verdünnung erkennbar.

Die so erhaltene, noch lösemittelhaltige Emulsion wird anschließend durch 15 azeoptrope Destillation von Lösemitteln befreit

Die Destillationstemperatur richtet sich in erster Linie nach der Glasübergangstemperatur  $T_g$  des Bindemittels. Um Koagulate, d.h. ein Verfließen der erfindungsgemäß nur geringfügig stabilisierten Partikel zu einer separaten 20 kontinuierlichen organischen Phase während der Destillation zu vermeiden, ist es wesentlich, die Destillationstemperatur unterhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  zu halten. Die Glasübergangstemperatur ist ersatzweise auch über die Mindestfilmbildetemperatur der Dispersion beschreibbar. Die 25 Mindestfilmbildetemperatur kann ermittelt werden, indem die Dispersion mittels einer Rakel auf eine Glasplatte aufgezogen und auf einem Gradientenofen erwärmt wird. Die Temperatur, bei der die pulverförmige Schicht verfilmt, wird als Mindestfilmbildetemperatur bezeichnet

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die Mindestfilmbildetemperatur mehr als 30 20 °C, insbesondere mehr als 30 °C beträgt. Die Mindestfilmbildetemperatur kann

ermittelt werden, indem die wäßrige Dispersion des Bindemittels mittels einer Rakel auf eine Glasplatte aufgezogen und auf einem Gradientenofen erwärmt wird. Die Temperatur, bei der die pulverförmige Schicht verfilmt, wird als Mindestfilmbildetemperatur bezeichnet. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon 5 Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998 »Mindestfilmbildetemperatur«, Seite 391, verwiesen.

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die zu entfernenden Lösemittel bei einer Destillationstemperatur unterhalb 70°C, bevorzugt unterhalb 50°C und 10 insbesondere unterhalb 40°C abdestilliert werden. Gegebenenfalls wird der Destillationsdruck hierbei so gewählt, daß bei höhersiedenden Lösemitteln dieser Temperaturbereich eingehalten wird.

Im einfachsten Fall kann die azeotrope Destillation dadurch bewerkstelligt werden, 15 daß man die Emulsion bei Raumtemperatur im offenen Gefäß während mehrerer Tage röhrt. Im bevorzugten Fall wird die lösemittelhaltige Emulsion in einer Vakuumdestillation von den Lösemitteln befreit.

Die abgedunstete oder abdestillierte Menge an Wasser und Lösemitteln werden zur 20 Vermeidung von hohen Viskositäten durch Wasser ersetzt. Die Zugabe des Wassers kann vorher, nachher oder auch während des Abdunstens oder der Destillation durch portionsweise Zugabe erfolgen.

Nach Verlust der Lösemittel steigt die Glasübergangstemperatur  $T_g$  der 25 dispersierten Teilchen an, und es bildet sich anstelle der bisherigen lösemittelhaltigen Emulsion (flüssig-in-flüssig-Dispersion) eine fest-in-flüssig-Dispersion, d.h. die erfindungsgemäße Slurry, aus.

Vorzugsweise werden die Partikel der resultierenden Slurry im nassen Zustand 30 mechanisch zerkleinert, was auch als Naßvermahlung bezeichnet wird.

Vorzugsweise werden hierbei Bedingungen angewandt, daß die Temperatur des Mahlguts 70, bevorzugt 60 und insbesondere 50°C nicht überschreitet. Vorzugsweise beträgt der spezifische Energieeintrag während des Mahlprozesses 10 bis 1 000, bevorzugt 15 bis 750 und insbesondere 20 bis 500 Wh/g

5

Für die Naßvermahlung können die unterschiedlichsten Vorrichtungen angewandt werden, die hohe oder niedrige Scherfelder erzeugen.

Beispiele geeigneter Vorrichtungen, die niedrige Scherfelder erzeugen, sind übliche 10 und bekannte Rührkessel, Spalthomogenisatoren, Microfluidizer oder Dissolver

Beispiele geeigneter Vorrichtungen, die hohe Scherfelder erzeugen, sind übliche und bekannte Rührwerksmühlen oder Inline-Dissolver.

15 Besonders bevorzugt werden die Vorrichtungen, die hohe Scherfelder erzeugen, angewandt. Von diesen sind die Rührwerksmühlen erfindungsgemäß besonders vorteilhaft und werden deshalb ganz besonders bevorzugt verwendet

Generell wird bei der Naßvermahlung die erfindungsgemäße Slurry mit Hilfe 20 geeigneter Vorrichtungen, wie Pumpen, den vorstehend beschriebenen Vorrichtungen zugeführt und im Kreis hierüber gefahren, bis die gewünschte Teilchengröße erreicht ist.

Die erfindungsgemäße Slurry weist vorteilhafterweise einen Festkörpergehalt von 25 10 bis 60 Gew.-%, insbesondere von 20 bis 50 Gew.-%, auf

Vorzugsweise wird die erfindungsgemäße Slurry vor ihrer Verwendung filtriert. Hierfür werden die üblichen und bekannten Filtrationsvorrichtungen und Filter verwendet, wie sie auch für die Filtration der bekannten Pulverklarlack-Slurries in 30 Betracht kommen. Die Maschenweite der Filter kann breit variieren und richtet

sich in erster Linie nach der Teilchengröße und der Teilchengrößenverteilung der Partikel der erfindungsgemäßen Slurry. Der Fachmann kann daher die geeigneten Filter leicht anhand dieses physikalischen Parameters ermitteln. Beispiele geeigneter Filter sind Beutelfilter. Diese sind am Markt unter den Marken Pong® oder Cuno® erhältlich. Vorzugsweise werden Beutelfilter mit den Maschenweiten 5 10 bis 50 µm verwendet, beispielsweise Pong® 10 bis Pong® 50.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Klarlackierungen wird die erfindungsgemäße Slurry auf das zu beschichtende Substrat appliziert. Hierbei 10 brauchen keine besonderen Maßnahmen ergriffen zu werden, sondern die Applikation kann nach den üblichen und bekannten Verfahren erfolgen, was ein weiterer besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Slurry ist.

Nach ihrer Applikation trocknet die erfindungsgemäße Slurry problemlos auf und 15 zeigt bei der Verarbeitungstemperatur, in der Regel bei Raumtemperatur, kein Verfilmen. D.h., die als Naßschicht applizierte erfindungsgemäße Slurry läuftet bei Raumtemperatur oder leicht erhöhten Temperaturen unter Wasserabgabe ab, ohne daß die darin enthaltenen Partikel ihre ursprüngliche feste Form verändern. Die 20 pulverförmige feste Film läßt das Restwasser leichter abdampfen als ein verfließender Naßfilm. Dadurch wird die Gefahr von im gehärteten Film eingeschlossenen Blasen von verdampftem Wasser („Kochern“) vermindert. Außerdem ist die Neigung zum „mudcracking“ ausgesprochen gering. Über- 25 raschend ist hier bei der Befund, daß die erfindungsgemäßen Slurries eine umso geringere Neigung zu „mudcracking“ haben, je höher ihre Partikelgrößen sind.

25 In dem nachfolgenden Einbrennschritt wird die nun weitgehend wasserfreie Pulverschicht geschmolzen und zur Vernetzung gebracht. In manchen Fällen kann es von Vorteil sein, den Verlaufsprozess und die Vernetzungsreaktion mit einem zeitlichen Versatz ablaufen zu lassen, indem ein Stufenheizprogramm oder eine 30 sogenannte Aufheizrampe gefahren wird. Die für die vorliegenden Beispiele

angemessene Vernetzungstemperatur liegt zwischen 120 und 160°C. Die entsprechende Einbrennzeit liegt zwischen 20 und 60 Minuten.

5 Im Falle der erfindungsgemäßen Dual-Cure-Slurry wird die thermische Härtung noch durch die Härtung mit aktinischer Strahlung ergänzt, wobei die üblichen und bekannten Strahlenquellen angewandt werden

10 Die hierbei resultierende Klarlackierung weist hervorragende anwendungstechnische Eigenschaften auf. So haftet sie fest auf allen üblichen und bekannten Basislackschichten oder auf Substraten wie Metall, Glas, Holz, Keramik, Stein, Beton oder Kunststoff. Sie ist von hohem Glanz, glatt, kratzfest, witterungsbeständig, chemikalienstabil und auch in hohem Schichtdicken frei von Störungen wie Spannungsrisse oder Kochern. Bei Belastung mit Feuchtigkeit zeigt sie kein Weißanlaufen mehr.

15 20 25 Wegen dieses vorteilhaften Eigenschaftsprofils ist die erfindungsgemäße Slurry hervorragend für die Automobilrslackierung, die Automobilreparaturlackierung, die Lackierung von Bauwerken im Innen- und Außenbereich, die Lackierung von Türen, Fenstern und Möbeln sowie die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating und die Imprägnierung und/oder Beschichtung elektrotechnischer Bauteile, geeignet. Hierbei wird sie vor allem zur Herstellung von Klarlackierungen im Rahmen von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen verwendet, die nach den üblichen und bekannten Naß-in-naß-Verfahren aus Basislacken und der erfindungsgemäßen Slurry hergestellt werden.

### **Beispiele und Vergleichsversuche**

#### **Herstellbeispiel 1 (Vergleich)**

**Die Herstellung des Lösungspolyacrylatharzes A gemäß Herstellungsbeispiel  
1, Ziff. 1.1, von DE 198 41 842 C 2**

1291,5 Gewichtsteile Methylisobutylketon (MIBK) und 43,0 Gewichtsteile  
5 Mercaptoethanol wurden in einem Reaktionsgefäß vorgelegt und auf 100°C  
erwärm. Zu der Vorlage wurden bei 100°C binnen 5 h über zwei getrennte  
Zulaufbehälter der Initiator, bestehend aus 143,5 Gewichtsteilen TBPEH (tert-  
Butylperethylhexanoat) und 86,1 Gewichtsteilen MIBK, und die Monomerenmi-  
schung, bestehend aus 485,0 Gewichtsteilen tert.-Butylacrylat, 254,0  
10 Gewichtsteilen n-Butylmethacrylat, 213,8 Gewichtsteilen Cyclohexylmethacrylat,  
409,0 Gewichtsteilen Hydroxypropylmethacrylat und 73,2 Gewichtsteilen  
Acrylsäure, zudosiert. Anschließend wurde auf 110°C erwärmt, und im Vakuum  
wurden bei 500 mbar ein Teil der flüchtigen Komponenten der Reaktionsmischung  
während 5 h abgezogen. Danach ließ man auf 80°C erkalten und trug die  
15 Harzlösung aus.

Die Harzlösung wies die folgenden Kennzahlen auf:

Festkörper: 70,2% (1h bei 130°C)  
20 Viskosität: 25,5 dPas (Platte-Kegel-Viskosimeter, bei 23°C; 70%-ige  
Lösung)  
Säurezahl: 43,4 mg KOH/g Festharz  
OH-Zahl: 110 mg KOH/g Festharz

25 **Herstellbeispiel 2 (Vergleich)**

**Die Herstellung des Lösungspolyacrylatharzes B gemäß Herstellungsbeispiel  
1, Ziff. 1.2, von DE 198 41 842 C 2**

1076,7 Gewichtsteile Methylisobutylketon (MIBK) und 35,9 Gewichtsteile Mercaptoethanol wurden in einem Reaktionsgefäß vorgelegt und auf 100°C erwärmt. Zu der Vorlage wurden bei 100°C binnen 5 h über zwei getrennte Zulaufbehälter der Initiator, bestehend aus 119,6 Gewichtsteilen TBPEH (tert-Butylperethylhexanoat) und 71,8 Gewichtsteilen MIBK, und die Monomeremischung, bestehend aus 404,2 Gewichtsteilen tert-Butylacrylat, 211,7 Gewichtsteilen n-Butylmethacrylat, 239,2 Gewichtsteilen Cyclohexylmethacrylat und 340,9 Gewichtsteilen Hydroxypropylmethacrylat zudosiert. Anschließend wurde auf 115°C erwärmt, und im Vakuum wurden bei 500 mbar ein Teil der flüchtigen Anteile während 3 h abgezogen. Danach ließ man auf 80°C erkalten und trug die Harzlösung aus.

10 Die Harzlösung wies folgende Kennzahlen auf:

Festkörper: 71,3% (1h bei 130°C)  
15 Viskosität: 19,2 dPas (Platte-Kegel-Viskosimeter, bei 23°C; 70%-ige Lösung)  
Säurezahl: 5 mg KOH/g Festharz  
OH-Zahl: 110 mg KOH/g Festharz.

20 **Herstellbeispiel 3**

Die Herstellung eines erfundungsgemäß verwendbaren Lösungspolyacrylatharzes C

25 412 Gewichtsteile Methylethylketon wurden in einem Reaktionsgefäß vorgelegt und auf 80°C erwärmt. Zu der Vorlage wurden unter Rühren bei 80°C während sechs Stunden über zwei getrennte Zulaufgefäß der Initiator, bestehend aus 49 Gewichtsteilen VAZO® 67 (Azobisisovaleronitril) und 49 Gewichtsteile Methylethylketon, und die Monomeremischung, bestehend aus 137,2 Gewichtsteilen tert-Butylacrylat, 73,5 Gewichtsteilen n-Butylmethacrylat, 98

Gewichtsteilen Cyclohexylmethacrylat, 171,5 Gewichtsteilen  
Hydroxyethylmethacrylat und 9,8 Gewichtsteile Acrylsäure, gleichmäßig zudosiert  
Anschließend wurde das Reaktionsgemisch noch während 1,5 Stunden bei 80°C  
gehalten. Danach wurde im Vakuum ein Teil der flüchtigen Bestandteilen während  
5 fünf Stunden abgezogen, bis der Festkörpergehalt bei 70 Gew.-% lag. Die  
resultierende Harzlösung wurde auf 50°C abgekühlt und ausgetragen

Die Harzlösung wies folgende Kennzahlen auf:

10 Festkörper: 69,2% (1h bei 130°C)  
Viskosität: 3,8 dPas (Platte-Kegel-Viskosimeter, bei 23°C; 55%-ige  
Lösung, mit Xylol verdünnt)  
Säurezahl: 9,8 mg KOH/g Festharz  
OH-Zahl: 150 mg KOH/g Festharz.

15

#### Herstellbeispiel 4

#### Die Herstellung eines blockierten Polyisocyanats auf der Basis von Isophorondiisocyanat

20

837 Gewichtsteile Isophorondiisocyanat wurden in einem geeigneten  
Reaktionsgefäß vorgelegt und mit 0,1 Gewichtsteilen Dibutylzinndilaurat versetzt.  
Sodann ließ man eine Lösung aus 168 Gewichtsteilen Trimethylolpropan und 431  
Gewichtsteilen Methylethylketon langsam zulaufen. Durch die exotherme Reaktion  
25 stieg die Temperatur an. Nachdem 80°C erreicht waren, wurde die Temperatur  
durch äußere Kühlung konstant gehalten, und der Zulauf wurde gegebenenfalls  
leicht gedrosselt. Nach Ende des Zulaufs hielt man noch für ca. 1 Stunde auf dieser  
Temperatur, bis der Isocyanatgehalt des Festkörpers 15,7 % (bezogen auf NCO-  
Gruppen) erreicht hatte. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 40°C  
30 gekühlt, und es wurde eine Lösung von 362 Gewichtsteilen 3,5-Dimethylpyrazol in

155 Gewichtsteilen Methylethylketon innerhalb 30 Minuten zugegeben. Nachdem das Reaktionsgemisch sich durch die Exothermie auf 80°C erwärmt hatte, hielt man die Temperatur für 30 Minuten konstant, bis der NCO-Gehalt auf kleiner 0,1% abgesunken war. Sodann fügte man 47 Gewichtsteile n-Butanol zu der 5 Reaktionsmischung hinzu, hielt für weitere 30 Minuten bei 80°C und trug sie nach kurzer Kühlung aus.

Das Reaktionsprodukt wies einen Festgehalt von 69,3% (1h bei 130°C) auf

10 **Herstellbeispiel 5**

**Die Herstellung eines blockierten Polyisocyanats auf der Basis von Hexamethylendiisocyanat**

15 534 Gewichtsteile Desmodur® N 3300 (handelsübliches Isocyanurat von Hexamethylendiisocyanat der Firma Bayer AG) und 200 Gewichtsteile Methylethylketon wurden in einem Reaktionsgefäß vorgelegt und auf 40°C erhitzt. Zu der Lösung gab man unter Kühlung 100 Gewichtsteile 2,5-Dimethylpyrazol zu und wartete das Abklingen der exothermen Reaktion ab. Danach wurden bei 20 fortgesetzter Kühlung erneut 100 Gewichtsteile 2,5-Dimethylpyrazol hinzugegeben. Nach erneutem Abklingen der exothermen Reaktion wurden weitere 66 Gewichtsteile 2,5-Dimethylpyrazol zugegeben. Danach wurde die Kühlung abgestellt, wodurch sich das Reaktionsgemisch langsam auf 80°C erwärmt. Man hielt es bei dieser Temperatur, bis sein Isocyanatgehalt auf unter 0,1% gesunken 25 war. Danach wurde das Reaktionsgemisch gekühlt und ausgetragen.

Die resultierende Lösung des blockierten Polyisocyanats wies einen Festkörpergehalt von 81 Gew.-% (1h bei 130°C) und eine Viskosität von 3,4 dPas (70%-ig in Methylethylketon; Platte-Kegel-Viskosimeter bei 23°C) auf

**Vergleichsversuche V1 und V2****Die Herstellung der nicht erfindungsgemäßen Pulverklarlack-Slurries V1 und V2**

5

**Vergleichsversuch V 1****Die Herstellung der nicht erfindungsgemäßen Pulverklarlack-Slurry V1 auf der Basis des Lösungspolyacrylatharzes A gemäß dem Herstellbeispiel 1**

10

812,1 Gewichtsteile der Acrylatharzlösung A gemäß dem Herstellbeispiels 1 und 492,5 Gewichtsteile der Lösung des blockierten Polyisocyanats gemäß Herstellbeispiel 4 wurden bei Raumtemperatur in einem offenen Rührgefäß 15 min lang unter Rühen vermischt. Man fügte sodann 16,2 Gewichtsteile Cyagard 1164 (UV-Absorber der Firma Cytec), 9,6 Gewichtsteile Tinuvin flüssig 123 (sterisch gehindertes Amin „HALS“ der Firma Ciba Geigy), 15,2 Gewichtsteile N,N-Dimethylethanolamin und 7,0 Gewichtsteile Dibutylzinndilaurat (DBTL) hinzu und rührte für weitere 2 h bei Raumtemperatur. Sodann verdünnte man die Mischung mit 561,3 Gewichtsteilen vollentsalztem Wasser in kleinen Portionen. Nach einer Zwischenpause von 15 min wurden weitere 676,0 Gewichtsteile VE-Wasser zugegeben. Es bildete sich eine niedrigviskose wässrige Emulsion mit einem theoretischen Festkörpergehalt von 37%, die bei Raumtemperatur für weitere 48 Stunden gerührt wurde. Die abgedunstete Flüssigkeitsmenge wurde durch Zugabe von VE-Wasser bis zum ursprünglichen Füllstand ergänzt. Man erhielt eine Pulverklarlack-Slurry mit folgenden Kennzahlen:

Festkörper (2 h 80°C):	35,6%
Gehalt an Carboxylgruppen:	0,52 meq/g Festkörper
Gehalt an Neutralisationsmittel:	0,22 meq/g Festkörper
Neutralisationsgrad:	42%

Lösemittelgehalt: < 0,05% (gaschromatographisch)  
Partikelgröße: 6  $\mu\text{m}$  (D 50;  
Laserbeugungsmessgerät der Firma  
Malvern)

5

In 1000 Gewichtsteile der Pulverklarlack-Slurry wurden zur Einstellung der gewünschten Strukturviskosität 8,7 Gewichtsteile Acrysol® RM 8 (nicht ionischer Assoziativ-Verdicker der Firma Rohm & Haas) und 6,0 Gewichtsteile Viskalex® (Verdicker der Firma Allied Colloids) eingrührt.

10

Die resultierende Pulverklarlack-Slurry 1 zeigte das nachfolgende Viskositätsprofil:

1405 mPas bei einer Scherrate von  $10 \text{ s}^{-1}$   
791 mPas bei einer Scherrate von  $100 \text{ s}^{-1}$   
15 308 mPas bei einer Scherrate von  $1000 \text{ s}^{-1}$

Die Pulverklarlack-Slurry V1 hatte eine Mindestfilmbildetemperatur von 35°C.

#### Vergleichsversuch V 2

20

**Die Herstellung der nicht erfindungsgemäßen Pulverklarlack-Slurry V 2 auf der Basis der Lösungspolyacrylatharze A und B gemäß den Herstellbeispielen 1 und 2**

25

331,0 Gewichtsteile des Acrylatharzes A gemäß Herstellbeispiel 1, 774,5 Gewichtsteile des Acrylatharzes B gemäß Herstellbeispiel 2 und 715,8 Gewichtsteile der Lösung des blockierten Polyisocyanats gemäß Herstellbeispiel 4 wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, miteinander vermischt. Dann fügte man 4,8 Gewichtsteile Cyagard 1146, 7,6 Gewichtsteile Tinuvin 123, 10,0 Gewichtsteile 30 N,N-Dimethylethanolamin und 5,5 Gewichtsteile DBTL zu. Nach 2 Stunden

Röhren gab man 723,0 Gewichtsteile VE-Wasser in kleinen Portionen zu und verdünnte die resultierende Mischung 15 min später mit weiteren 910,0 Gewichtsteilen VE-Wasser. Die so erhaltene Pulverklarlackdispersion wurde in einen Reaktor überführt, und das Lösemittel wurde als Azeotrop mit dem mit übergehenden Wasser unter Vakuum bei 25 bis 35°C entfernt, wobei die Destillatmenge im Verlaufe der Destillation durch 2000 Gewichtsteile VE-Wasser in kleinen Portionen über einen Vakuumtropftrichter mit Dreiegehahn ersetzt wurde. Man setzte die Destillation so lange fort, bis kein Restlösemittel mehr feststellbar war. Die so erhaltene Pulverklarlack-Slurry wies die folgenden Kennzahlen auf:

Festkörper (2 h 80°C):	44,3%
Gehalt an Carboxylgruppen:	0,19 meq/g Festkörper
Gehalt an Neutralisationsmittel:	0,10 meq/g Festkörper
Neutralisationsgrad:	52%
Lösemittelgehalt:	< 0,05% (gaschromatographisch)
Partikelgröße:	7 µm (D 50; Laserbeugungsmessgerät der Firma Malvern)

In 1000 Gewichtsteile dieser Pulverklarlack-Slurry wurden zur Einstellung der gewünschten Strukturviskosität 7,8 Gewichtsteile Acrysol RM 8 und 4,7 Gewichtsteile Viskalex HV 30 eingerührt. Die erfindungsgemäße Pulverklarlack-Slurry 2 zeigte das nachfolgende Viskositätsprofil:

25 5243 mPas bei einer Scherrate von 10 s<sup>-1</sup>  
569 mPas bei einer Scherrate von 1000 s<sup>-1</sup>

Die Mindestfilmbildtemperatur lag bei 43°C.

30 **Vergleichsversuche V 3 und V 4**

**Die Verwendung der nicht erfindungsgemäßen Pulverklarlack-Slurries V 1 (Vergleichsversuch V 1) und V 2 (Vergleichsversuch V 2) zur Herstellung der nicht erfindungsgemäßen Klarlackierungen V 3 und V 4**

5 Zur Applikation der Pulverklarlack-Slurries V 1 und V 2 wurde ein sogenannter integrierter Aufbau vorbereitet, der nachfolgend für den Metallicfarbton „Meteo-  
10 grau“ beschrieben wird:

Auf mit handelüblichem Elektrotauchlack kathodisch beschichteten Stahltafeln  
10 wurde mit einer Becherpistole zunächst eine Funktionsschicht (Ecoprime®  
Meteograu; BASF Coatings AG) appliziert. Nach 5-minütigem Ablüften bei  
Raumtemperatur wurde auf diese Schicht in gleicher Weise ein meteorgrauer  
Wassermetallic-Basislack (Ecostar® Meteograu; BASF Coatings AG) appliziert  
und anschließend für 5 min bei 80°C vorgetrocknet.

15 Nach Abkühlen der Tafeln wurden in gleicher Weise die erfindungsgemäßen Pulverklarlack-Slurries V 1 (Vergleichsversuch V 3) und V 2 (Vergleichsversuch V 4) appliziert. Hiernach ließ man die Tafeln zunächst 5 min ablüften und anschließend 15 min lang bei 40°C vortrocknen. Dann wurden sie für 30 min bei  
20 145°C eingebrannt

Es resultierte bei Vergleichsversuch V 3 eine Wassermetallic-Gesamtlackierung in  
dem Farbton „Meteograu“. Die applizierten Naßschichten waren so gewählt, daß  
nach dem Einbrennen die Trockenschichtdicken für die Funktionsschicht und den  
25 Wassermetallic-Basislack jeweils bei 15 µm lagen. Die Klarlackierung V 3 hatte  
eine Schichtdicke von 40 bis 45 µm.

Die in gleicher Weise hergestellte zweite Tafel mit der Pulverklarlack-Slurry V 2  
(Vergleichsversuche V 4) wies für die Funktionsschicht und den Wassermetallic-

Basislack wiederum eine Schichtdicke von jeweils 15 µm auf. Die Klarlackierung 3 hatte eine Schichtdicke von 4,4 bis 48 µm.

Die anwendungstechnischen Eigenschaften der nicht erfindungsgemäßen 5 Klarlackierungen V 3 und V 4 werden in der Tabelle den anwendungstechnischen Eigenschaften der nicht erfindungsgemäßen Klarlackierung V 6 und der erfindungsgemäßen Klarlackierung gegenübergestellt

#### **Vergleichsversuch V 5**

10

#### **Die Herstellung der nicht erfindungsgemäßen Pulverklarlack-Slurry V 5**

855,2 Gewichtsteile der Acrylatharzeslösung des Herstellbeispiel 3, 205,1 Gewichtsteile der Lösung des blockierten Polyisocyanats des Herstellbeispiels 4 15 und 415,1 Gewichtsteile der Lösung des blockierten Polyisocyanats des Herstellbeispiels 5 wurden bei Raumtemperatur in einem offenen Rührgefäß während 15 Minuten miteinander vermischt. Zu der resultierenden Mischung wurden 42,9 Gewichtsteile Cyagard® 1664L (handelsüblicher UV-Absorber der Firma Cytec), 10,7 Gewichtsteile Tinuvin®123 (sterisch gehindertes Amin, HALS 20 der Firma Ciba), 5,3 Gewichtsteile Benzoin, 7,835 Gewichtsteile N,N-Dimethylethanolamin und 0,857 Gewichtsteile Dibutylzinnlaurat hinzugegeben. Die resultierende Mischung wurde für weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde sie mit 676,9 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser in kleinen Portionen versetzt. Nach einer Pause von 15 Minuten wurden weitere 780 25 Gewichtsteile deionisiertes Wasser innerhalb von 30 Minuten gleichmäßig hinzugegeben. Es bildete sich eine niedrigviskose wäßrige Emulsion mit einem theoretischen Festkörpergehalt von 37 Gew.-%.

Die wäßrige Emulsion wurde mit weiteren 425,2 Gewichtsteilen deionisiertem 30 Wasser verdünnt. Hiernach wurde ihr an einem Rotationsverdampfer unter

Vakuum die gleiche Menge eines Gemisch aus flüchtigen organischen Lösemitteln und Wasser entzogen, ist der Festkörpergehalt wieder bei 37 Gew.-% lag (1h bei 130°C)

5 Die so erhaltene Pulverklarlack-Slurry wies die folgenden Kennzahlen auf:

	Festkörper (1 h bei 130°C):	36,9%
	Gehalt an Carboxylgruppen:	0,096 meq/g Festkörper
	Gehalt an Neutralisationsmittel:	0,079 meq/g Festkörper
10	Neutralisationsgrad:	85%
	Lösemittelgehalt:	< 0,05% (gaschromatographisch)
	Partikelgröße:	0,9 µm (D 50; Laserbeugungsmessgerät der Firma Malvern)
15	Zur Einstellung der gewünschten Strukturviskosität wurden in die Pulverklarlack-Slurry 79 Gewichtsteile Acrysol RM 8 und 22,7 Gewichtsteile Viskalex HV 30 eingerührt	

#### Vergleichsversuche V 6

20

#### Die Herstellung einer nicht erfindungsgemäßen Klarlackierung V 6

Der Vergleichsversuche V 3 wurde wiederholt, nur daß anstelle der Pulverklarlack-Slurry V 1 die Pulverklarlack-Slurry V 5 des Vergleichsversuchs V 5 verwendet wurde und daß die Schichtdicke der Klarlackierung bei 39 bis 44 µm lag

Die anwendungstechnischen Eigenschaften der nicht erfindungsgemäßen Klarlackierung V 6 werden in der Tabelle den anwendungstechnischen Eigenschaften der nicht erfindungsgemäßen Klarlackierungen V 3 und V 4 und der erfindungsgemäße Klarlackierung des Beispiels 2 gegenübergestellt

**Beispiel 1****Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Pulverklarlack-Slurry**

5

Der Vergleichsversuch V 5 wurde wiederholt, nur daß anstelle von 7,835 Gewichtsteilen N,N-Dimethylethanolamin 4,148 Gewichtsteile verwendet wurden und daß die Schichdicke der Klarlackierung bei 45 bis 49 µm lag.

10 Die erfindungsgemäße Pulverklarlack-Slurry wies vor der Einstellung der Viskosität die folgenden Kennzahlen auf:

Festkörper (1 h bei 130°C):	36,7%
Gehalt an Carboxylgruppen:	0,096 meq/g Festkörper
15 Gehalt an Neutralisationsmittel:	0,045 meq/g Festkörper
Neutralisationsgrad:	45%
Lösemittelgehalt:	< 0,05% (gaschromatographisch)
Partikelgröße:	4,8 µm (D 50; Laserbeugungsmessgerät der Firma Malvern).

20

**Beispiel 2****Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Klarlackierung**

25 Der Vergleichsversuche V 6 wurde wiederholt, nur daß anstelle der nicht erfindungsgemäßen Pulverklarlack-Slurry V 5 die erfindungsgemäße Pulverklarlack-Slurry des Beispiels 1 verwendet wurde

30 Die anwendungstechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Klarlackierung des Beispiels 2 werden in der Tabelle den anwendungstechnischen Eigenschaften

der nicht erfindungsgemäßen Klarlackierungen V 3, V 4 und V 6 gegenübergestellt.

**Tabelle:**

Die anwendungstechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen  
5 Klarlackierung (Beispiel 2) und der nicht erfindungsgemäßen  
Klarlackierungen V 3, V 4 und V 6

Eigenschaft	Vergleichsversuche:			Beispiel 2
	V 3	V 4	V 6	
10				

	Schichtdicke (µm)	40-45	40-48	39-44	45-49
	Glanz bei 20°*)	77	77	81	84
5	Haze**)	80	84	41	24
	Aussehen	brillant	glänzend	Blasen Risse	brillant störungsfrei
10	Verlauf	sehr gut	gut	gut	sehr gut
	<u>Chemikalienbeständigkeit:**)</u>				
	Schwefelsäure 1%-ig	56	46	40	42
15	Pankreatin	54	>58	42	43
	Baumharz	44	41	43	47
	Wasser	54	49	55	>62
20	Kochergrenze (µm)***)	45	48	45	65

\*) Meßgerät, Hersteller Fa. Byk;

25 \*\*) Messung mittels Gradientenofen, Hersteller Fa. Byk. Der Zahlenwert gibt die untere Temperatur in °C an, ab der auf der Lackierung aufgetragene Tropfen der entsprechenden Substanz sichtbare Spuren hinterlassen;

\*\*\*)) Bestimmt durch Keilauftrag.

Der Vergleich der Ergebnisse in der Tabelle zeigt, daß die erfindungsgemäß Klarlackierung bei besserem Glanz und Haze eine signifikant höhere Kochergrenze und eine signifikant höhere Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit aufweist. Während bei den nicht erfindungsgemäß Klarlackierungen V 3, V 4 und V 6 ein 5 Weißanlaufen zu beobachten war, trat dies bei der erfindungsgemäß Klarlackierung nicht mehr auf

**Strukturviskose, von organischen Lösemitteln und externen Emulgatoren freie Pulverklarlack-Slurry, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

**5 Patentansprüche**

1. Strukturviskose, von organischen Lösemitteln und externen Emulgatoren freie Pulverklarlack-Slurry, enthaltend feste und/oder hochviskose, unter Lagerungs- und Anwendungsbedingungen dimensionsstabile Partikel,  
10 wobei

1 die Partikel

15 1.1 eine mittleren Teilchengröße von 1,0 bis 20  $\mu\text{m}$  aufweisen,  
wobei mindestens 99% der Partikel eine Teilchengröße  $\leq 30$   $\mu\text{m}$  haben, und

20 1.2 mindestens ein Polyol einer OH-Zahl  $> 110$  mg KOH/g, enthaltend potentiell ionische Gruppen, als Bindemittel enthalten,

und wobei

25 2 die Pulverklarlack-Slurry

2.1 einen Gehalt an potentiell ionischen Gruppen von 0,01 bis 1 meq/g Festkörper,

30 2.2 bei einem Neutralisationsgrad von höchstens 50% einen Gehalt an durch Neutralisation der potentiell ionischen

Gruppen erzeugten ionischen Gruppen von 0,005 bis 0,1 meq/g Festkörper und

23 5 eine Viskosität von (i) 50 bis 1000 mPas bei einer Scherrate von  $1000 \text{ s}^{-1}$ , (ii) 150 bis 8000 mPas bei einer Scherrate von  $10 \text{ s}^{-1}$  und (iii) 180 bis 12000 mPas bei einer Scherrate von  $1 \text{ s}^{-1}$

10 aufweist

2. 15 Pulverklarlack-Slurry nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die OH-Zahl des Polyols bei 120 bis 180 mg KOH/g liegt.

3. 20 Pulverklarlack-Slurry nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyol ein (Meth)Acrylatcopolymerisat verwendet wird.

4. 25 Pulverklarlack-Slurry nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Festkörpergehalt von 10 bis 60 Gew.-%, insbesondere 20 bis 50 Gew.-%, hat.

5. 30 Pulverklarlack-Slurry nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Teilchengröße der Partikel  $> 3 \mu\text{m}$  ist.

6. 35 Pulverklarlack-Slurry nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie ionische Verdicker und nichtionische Assoziativ-Verdicker enthält.

7. 40 Die Pulverklarlack-Slurry nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel blockierte Polyisocyanate und/oder Tris(alkoxycarbonylamino)triazine als Vernetzungsmittel enthalten.

8. Die Pulverklarlack-Slurry nach einem der Ansprüche 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Mindestfilmbildetemperatur von mehr als 20 °C, insbesondere mehr als 30 °C, aufweist
- 5
9. Verwendung der Pulverklarlack-Slurry gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, für die Automobilherstlackierung, die Automobilreparaturlackierung, die Lackierung von Bauwerken im Innen- und Außenbereich, die Lackierung von Türen, Fenstern und Möbeln sowie die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating und die Imprägnierung und/oder Beschichtung elektrotechnischer Bauteile
- 10
10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Pulverklarlack-Slurry zur Herstellung von Klarlackierungen im Rahmen von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen verwendet wird
- 15

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Search Report No  
PCT/EP 01/12925A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C09D5/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 15721 A (BENDIX MAXIMILIAN ; WOLTERING JOACHIM (DE); POTTH ULRICH (DE); RAKA) 23 March 2000 (2000-03-23) cited in the application the whole document	1-10

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 April 2002

Date of mailing of the international search report

10/04/2002

## Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P B- 5610 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epc nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

## Authorized officer

Schueler, D

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat: on No  
PCT/EP 01/12925

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0015721	A 23-03-2000	DE 19841842 A1	30-03-2000
		BR 9913569 A	05-06-2001
		WO 0015721 A1	23-03-2000
		EP 1123355 A1	16-08-2001

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationalen  
PCT/EP 01/12925

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09D5/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 C09D C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	WO 00 15721 A (BENDIX MAXIMILIAN ; WOLTERING JOACHIM (DE); POTI ULRICH (DE); RAKA) 23. März 2000 (2000-03-23) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die gezeigt ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Abschlußdatum des Internationalen Recherchenberichts

2. April 2002

10/04/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P. B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 81 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schueler, D

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales PCT/EP 01/12925
------------------------------------

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0015721	A 23-03-2000	DE 19841842 A1	30-03-2000
		BR 9913569 A	05-06-2001
		WO 0015721 A1	23-03-2000
		EP 1123355 A1	16-08-2001

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)